

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|  |           |   |
|--|-----------|---|
| <p>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :<br/>C07F 9/40, C08F 4/00</p>  | <p>A1</p> | <p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/49027</b><br/>(43) Date de publication internationale: 24 août 2000 (24.08.00)</p>   |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00335<br/>(22) Date de dépôt international: 10 février 2000 (10.02.00)<br/>(30) Données relatives à la priorité:<br/>99/01998 18 février 1999 (18.02.99) FR<br/>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).<br/>(72) Inventeurs; et<br/>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COUTURIER, Jean-Luc [FR/FR]; 26, rue Lieutenant-Colonel Prévost, F-69006 Lyon (FR). HENRIET-BERNARD, Christiane [FR/DE]; 6, Talstrasse, D-65719 Hofheim-Lorsbach (DE). LE MERCIER, Christophe [FR/FR]; 8, rue de la Chartreuse, F-13004 Marseille (FR). TORDO, Paul [FR/FR]; 7, boulevard du Jardin Zoologique, F-13004 Marseille (FR). LUTZ, Jean-François [FR/FR]; 9, rue Sainte-Croix, F-34000 Montpellier (FR).<br/>(74) Mandataire: POISSON, Pierre; Elf Atochem S.A., DCRD / DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).</p> |           | <p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée<br/>Avec rapport de recherche internationale.</p> |
| <p>(54) Title: ALKOXYAMINES ISSUES DE NITROXIDES SS-PHOSPHORES<br/>(54) Titre: ALCOXYAMINES ISSUES DE NITROXYDE SS-PHOSPHORES<br/>(57) Abstract<br/>The invention concerns alkoxyamines derived from <math>\beta</math>-phosphorous nitroxides corresponding to formula (I). Said compounds can be used as (co)polymerisation initiators of at least a monomer polymerisable by radical polymerisation.</p> <div style="text-align: center;"> <math display="block">  \begin{array}{c}  R^1 \\    \\  R^4 \diagup P - C - N - O - Z \\    \quad   \quad   \\  R^5 \quad O \quad R^2 \quad R^3  \end{array}  \quad (I)  </math> </div> <p>(57) Abrégé<br/>L'invention a pour objet des alcoxyamines issues de nitroxyde <math>\beta</math>-phosphorés répondant à la formule (I). Ces composés peuvent être utilisés comme amorceurs des (co)polymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire.</p>  |           |   |

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

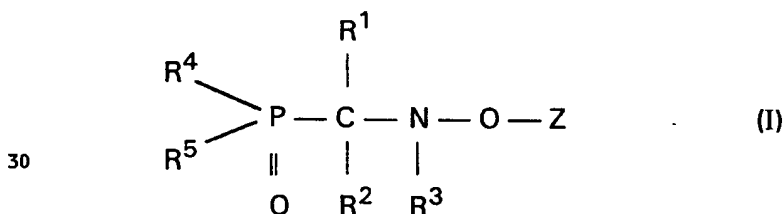
# ALKOXYAMINES ISSUES DE NITROXYDE SS-PHOSPHORES

La présente invention a pour objet des hydroxylamines  $\alpha,\beta,\beta$ -trisubstituées, ci-après désignées par alcoxyamines, obtenues à partir de nitroxyde- $\beta$ -phosphorés, utilisables notamment comme amorceurs des polymérisations radicalaires. L'utilisation des alcoxyamines telles que celles dérivées du (2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridinyl)-N-oxyde (TEMPO) dans la préparation des macromolécules a donné lieu à de nombreuses publications.

Ainsi, HAWKER C.J. et coll. (Macromolécules 1996, 29, pages 5245-5254) ont montré que l'utilisation d'alcoxyamines dérivées du TEMPO telles que le (2',2',6',6'-tétraméthyl-1'-pipéridinyloxy)méthylbenzène comme amorceurs de polymérisation radicalaire du styrène permettait de contrôler la polymérisation et d'accéder à des polymères bien définis avec des bas indices de polydispersité et ils ont constaté que les vitesses de polymérisation étaient sensiblement équivalentes aux vitesses obtenues lorsqu'ils utilisaient des amorceurs classiques tels que l'AIBN ou le peroxyde de benzoyle en présence de TEMPO.

On a maintenant trouvé que l'utilisation d'alcoxyamines dérivées de nitroxydes  $\beta$ -phosphorés comme amorceurs des polymérisations ou copolymérisations d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire procurait un excellent contrôle de la polydispersité tout en assurant une bonne vitesse de polymérisation ou de copolymérisation.

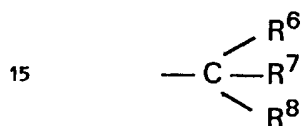
L'invention a donc pour objet des alcoxyamines de formule :



dans laquelle  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical aryle, un radical aralkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, ou bien  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  sont reliés entre eux de façon à former un cycle incluant l'atome de carbone portant lesdits  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , ledit cycle ayant un nombre d'atomes de

carbone, incluant le carbone porteur des radicaux  $R^1$  et  $R^2$ , allant de 3 à 8 ;  $R^3$  représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, pouvant comprendre au moins un cycle, ledit radical ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 30 ;  $R^4$  et  $R^5$  identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle, aryle, alcoyle, aryloyle, aralkyloyle, perfluoroalkyle, aralkyle, thioalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20, ou bien  $R^4$  et  $R^5$  sont reliés entre eux de façon à former un cycle incluant l'atome de phosphore, ledit hétérocycle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 6 et peut contenir en outre un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre ;

Z est un reste de formule :



dans laquelle  $R^6$ ,  $R^7$  et  $R^8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cyano, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12 ; un radical  $-(CH_2)_n C(O)OR^9$  dans lequel  $R^9$  représente un alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6,  $n=0$  à 6.

Parmi les composés de formule (I), on préfère tout particulièrement ceux dans lesquels  $R^1=H$ ,  $R^2=R^3=(CH_3)_3C-$ ,  $R^4=R^5=CH_3CH_2O-$ ,  $Z=C_6H_5CH_2-$ ,  $(CH_3)_2C(CN)-$  ( $R^6=R^7=CH_3-$ ,  $R^8=NC-$ ),  $CH_3OC(O)C(CH_3)_2-$ , ( $R^6=R^7=CH_3-$ ,  $R^8=-(CH_2)_n C(O)OR^9$  avec  $n=0$  et  $R^9=-CH_3$ ) ;  $CH_3OC(O)CH(CH_3)-$  ( $R^6=H$ ,  $R^7=CH_3-$ ,  $R^8=-(CH_2)_n C(O)OR^9$  avec  $n=0$  et  $R^9=-CH_3$ ) ;  $C_6F_{13}-$ ,  $C_6H_5CH(CH_3)-$ ,  $C_6H_5C(CH_3)_2-$ ,  $C_6H_{12}-$ ,  $CH_3(CH_2)_5-$ .

Les alcoxyamines de formule (I) peuvent être préparées selon des méthodes connues dans la littérature. La méthode la plus courante implique le couplage d'un radical carboné avec un radical nitroxyde. Le radical carboné  $Z^\bullet$  peut être généré par différentes méthodes décrites dans la littérature : décomposition d'un composé azoïque, abstraction d'un atome d'hydrogène sur un substrat approprié, addition d'un radical sur une oléfine. Le radical  $Z^\bullet$  peut également être généré à partir d'un

composé organométallique comme un organomagnésien Z-MgX tel que décrit par Hawker C.J. et coll. dans *Macromolecules* 1996, 29, 5245-5254 ou à partir d'un dérivé halogéné Z-X en présence d'un système organométallique comme CuCl/bipyridine selon une réaction de type ATRA (Atom Transfer Radical Addition) tel que décrit par Dorota Greszta et coll. dans *Macromolecules* 1996, 29, 7661-7670.

Parmi toutes ces méthodes, on utilisera de préférence pour la préparation des composés de formule (I), la méthode mettant en jeu la réaction ATRA.

10 Cette méthode consiste à transférer un atome ou un groupe d'atomes sur une autre molécule en présence d'un système catalytique organométallique tel que CuBr/bipyridine et en milieu solvant.

Le mode opératoire généralement utilisé consiste à mettre en solution le complexe organo-métallique tel que CuBr/bipyridine dans un solvant organique de préférence aromatique tel que le benzène ou le toluène puis à introduire dans la solution le composé ZX et le nitroxyde- $\beta$  phosphoré.

Le mélange réactionnel est agité ensuite à une température comprise entre 20°C et 70°C pendant une durée au moins égale à 48 heures, voire plus.

Ensuite, le précipité est filtré, rincé avec un solvant tel que l'éther puis le filtrat est lavé avec une solution aqueuse à 5 % en poids de CuSO<sub>4</sub> puis enfin avec de l'eau.

Après séchage sur MgSO<sub>4</sub>, les solvants sont évaporés sous pression réduite.

Les alcoxyamines de formule (I) selon la présente invention peuvent être utilisées pour la polymérisation et la copolymérisation de tout monomère présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire. La polymérisation ou la copolymérisation est réalisée dans les conditions habituelles connues de l'homme du métier compte tenu du ou des monomères considérés. Les monomères considérés peuvent être un monomère vinylaromatique (styrène, styrènes substitués), un diène, un monomère acrylique tel que l'acrylate de méthyle ou l'acrylate de butyle ou un monomère méthacrylique. Le monomère peut également être le chlorure de vinyle, le difluorure de vinylidène ou l'acrylonitrile.

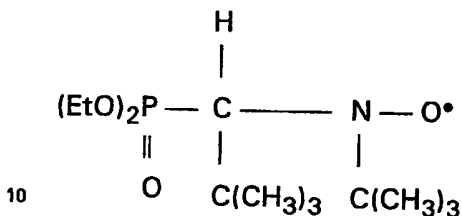
Les alcoxyamines (I) peuvent être avantageusement introduites dans le milieu de polymérisation ou de copolymérisation à des teneurs

allant de 0,005 % à 5 % en poids par rapport au(x) monomère(s) mis en œuvre.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Le  $\beta$ -nitroxyde phosphoré de formule :

5



10

sera utilisé dans les exemples ci-après et sera désigné par DEPN.

Il a été obtenu par oxydation, du 2,2-diméthyl-1-(1,1-diméthyléthylamino)propyl phosphonate de diéthyle au moyen de l'acide  
15 métachloroperbenzoïque selon un protocole décrit dans la demande internationale WO 96/24620.

Les composés obtenus ont été caractérisés par analyse élémentaire et par RMN du  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{19}\text{F}$ .

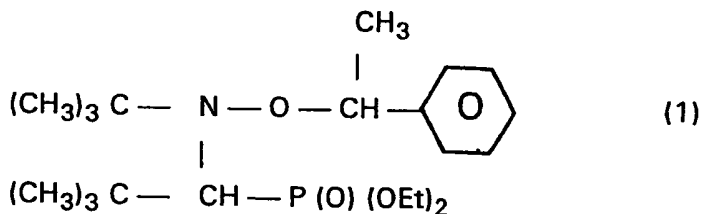
Les spectres de RMN ont été effectués sur un appareil BRUKER  
20 AC 100 ( $^1\text{H}$ , 100 MHz ;  $^{31}\text{P}$ , 40,53 MHz ;  $^{19}\text{F}$ , 94,22 MHz ;  $^{13}\text{C}$ , 25,18 MHz). Les RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  sont réalisées avec découplage au  $^1\text{H}$ .

Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm, par rapport au tétraméthylsilane (référence interne) pour le proton et le carbone, par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85 % (référence externe) pour le phosphore et par  
25 rapport à l'acide trifluoroacétique pour le fluor.

### EXEMPLE 1

Synthèse du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-phényléthylhydroxylamine (1) :

30



35

Dans un tube de Schlenk de 100 ml purgé à l'argon, on introduit 0,57 g de CuBr (4 mmol) + 1,25 g de 2,2'-bipyridine (8 mmol). On ajoute 0,74 g de (1-bromoéthyl)benzène (4 mmol) et 0,68 g d DEPN 86 % (2

mmol) dissous dans 9 ml de toluène anhydre. Sous agitation, on laisse réagir pendant 48 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec une solution aqueuse à 5 % de sulfate de cuivre, puis à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un éluant pentane/éther 6/4. On obtient 0,75 g du composé (1) (rendement = 95 %) sous la forme de deux diastéréoisomères dans des proportions 64/36 déterminées sur le spectre  $^{31}\text{P}$  du mélange brut par intégration des signaux à 23,14 et 24,36 ppm (I/II = 64/36).

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

Isomère I :

RMN  $^{31}\text{P}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  23,14

RMN  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0,88 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,2\text{Hz}$ , 3H) ; 1,21  
15 -1,27 (m, 21H) ; 1,55 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6,6\text{Hz}$ , 3H) (s, 9H) ; 3,40  
(d,  $J_{\text{H-P}} = 26\text{Hz}$ , 1H) ; 3,18-3,40 et 3,70-4,05 (m, 4H) ; 5,22 (q,  $J_{\text{H-H}} = 6,6\text{Hz}$ , 1H) ; 7,24-7,47 (m, 5H).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  16,23 (2d,  $J_{\text{C-P}} = 7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 21,18  
(s,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 28,19 (s,  $\text{CH}_3\text{-C-CH}$ ), 30,63 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CN}$ ), 35,33  
20 (d,  $J_{\text{C-P}} = 6\text{Hz}$ ,  $\text{C-CH-P}$ ), 58,58 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7,5\text{Hz}$ ,  $\text{C-CH}_3$ ), 61,4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 70,06 (d,  $J_{\text{C-P}} = 138,5\text{ Hz}$ ,  $\text{CH-P}$ ), 78,36 (s,  $\text{CH-O}$ ),  
127,33 (s,  $\text{CH ar}$ ), 127,81 (s,  $\text{CH ar}$ ), 127,88 (s,  $\text{CH ar}$ ), 143,31 (s,  $\text{C ar}$ ).

Microanalyse ( $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{P}$ ) : % calculé C 63,12 ; H 9,59 ; N 3,51. % trouvé C 63,01 ; H 9,60 ; N 3,42.

25 Isomère II :

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  24,36. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0,82 (s, 9H) ;  
1,22 (s, 9H) ; 1,29 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,0\text{Hz}$ , 3H) ; 1,32 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,0\text{Hz}$ , 3H) ; 1,58  
(d,  $J_{\text{H-H}} = 6,7\text{Hz}$ , 3H) ; 3,32 (d,  $J_{\text{H-P}} = 26,2\text{Hz}$ , 1H) ; 3,9-4,2 et 4,3-4,4  
(m, 4H) ; 4,97 (q,  $J_{\text{H-H}} = 6,8\text{Hz}$ , 1H) ; 7,17-7,3 (m, 5H).

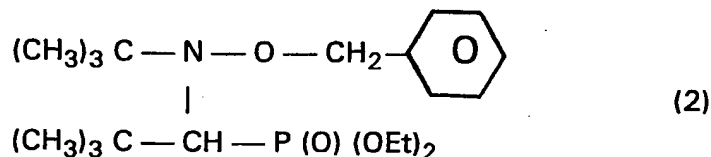
30 RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  16,24 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7,1\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 16,71 (d,  
 $J_{\text{C-P}} = 5,2\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 24,00 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 28,50 (s,  $\text{CH}_3\text{-C-CH}$ ), 30,12  
(d,  $J_{\text{C-P}} = 5,7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C-N}$ ), 35,37 (d,  $J_{\text{C-P}} = 5,8\text{Hz}$ ,  $\text{C-CH-P}$ ), 58,80 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7,4\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 61,10 (s,  $\text{C-N}$ ), 61,56 (d,  $J_{\text{C-P}} = 6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 69,84  
(d,  $J_{\text{C-P}} = 138,4\text{Hz}$ ,  $\text{CH-P}$ ), 85,23 (s,  $\text{CH-O}$ ), 126,96 (s,  $\text{CH ar}$ ), 127,08  
35 (s,  $\text{CH ar}$ ), 127,95 (s,  $\text{CH ar}$ ), 145,36 (s,  $\text{C ar}$ ).

Microanalyse ( $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{P}$ ) : % calculé C 63,12 ; H 9,59 ; N 3,51. % trouvé C 63,05 ; H 9,51 ; N 3,50.

**EXEMPLE 2**

Synthèse du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-benzylhydroxylamine (2) :

5



10 Le mode opératoire est le même que pour l'exemple 1. Les réactifs utilisés sont : bromure de benzyle (1,03 g, 6 mmol), CuBr (0,86 g, 6 mmol), 2,2'-bipyridine (1,87 g, 12 mmol), DEPN 72 % (1,23 g, 3 mmol), benzène (16 ml). Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane/acétate d'éthyle 7/3). On obtient 0,46 g du  
 15 composé (2) (rendement = 40 %) sous forme d'un solide blanc de point de fusion égal à 68-70°C.

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

Micronalyse (C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>4</sub>P) :

% calculé : C 62,32 ; H 9,41 ; N 3,63

20 % trouvé : C 62,52 ; H 9,27 ; N 3,18.

RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : δ 23,38

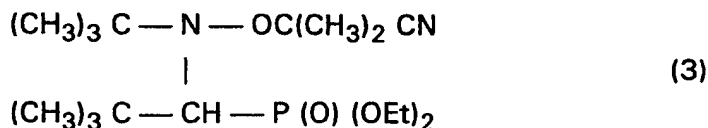
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : δ 1,01 (t, J<sub>H-H</sub> = 7 Hz, 3H), 1,17 (s, 9H), 1,20 (s, 9H), 1,23 (t, J<sub>H-H</sub> = 7 Hz, 3H), 3,26 (d, J<sub>H-P</sub> = 24,3 Hz, 1H), 3,45-3,8 et 3,85-4,2 (m, 4H), 4,56 (d, J<sub>H-H</sub> = 9,3 Hz, 1H), 5,21 (d, J<sub>H-H</sub> = 9,5 Hz, 1H), 7,27,5 (m, 5H).

25 RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : δ 16,18 (d, J<sub>C-P</sub> = 7,1 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 16,31 (d, J<sub>C-P</sub> = 5,8 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 27,74 (s, CH<sub>3</sub>-C-CH), 30,10 (d, J<sub>C-P</sub> = 6,34 Hz, CH<sub>3</sub>-C-N), 35,26 (d, J<sub>C-P</sub> = 5,4 Hz, C-CH-P), 58,72 (d, J<sub>C-P</sub> = 7,3 Hz, CH<sub>2</sub>), 61,56 (d, J<sub>C-P</sub> = 7,0 Hz, CH<sub>2</sub>-O), 61,97 (s, C-N), 69,64 (d, J<sub>C-P</sub> = 140 Hz, C<sub>H-P</sub>), 77,79 (s, CH<sub>2</sub>-O), 127,65 (s, CH ar), 127,95 (s, CH ar) ; 129,56 (s, CH ar), 136,79 (s, C ar).

**EXEMPLE 3**

Synthèse du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-cyano-1-méthyléthylhydroxylamine (3) :

35



Le mode opératoire est le même que pour l'exemple 1. Les réactifs utilisés sont : 2-bromo-2-méthylpropionitrile (0,89 g, 6 mmol), CuBr (0,86 g, 6 mmol), 2,2'-bipyridine (1,87 g, 12 mmol), DEPN 72 % (1,23 g, 3 mmol), benzène (16 ml). Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane/acétate d'éthyle 5/5). On obtient 0,77 g du composé (3) (rendement = 73 %).

Le 2-bromo-2-méthylpropionitrile est préparé par bromation de l'isobutyronitrile par la N-bromosuccinimide à reflux dans CCl<sub>4</sub>.

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

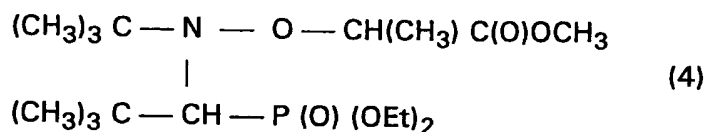
10 RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : δ 23,04

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : δ 1,25-1,37 : m, 1,72 (s, 3H), 1,89 (s, 3H), 3,38 (d, J<sub>H-P</sub> = 24,3 Hz, 1H), 3,8 et 4,4 (m, 4H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : δ 16,25 (d, J<sub>C-P</sub> = 6,6 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 16,68 (d, J<sub>C-P</sub> = 5,4 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), (s, CH<sub>3</sub>-C-CH), 28,86 (s, CH<sub>3</sub>-C-O), 29,07 (s, CH<sub>3</sub>-C-O), 30,50 (d, J<sub>C-P</sub> = 5,5 Hz, CH<sub>3</sub>), 36,16 (d, J<sub>C-P</sub> = 5,5 Hz, CH-P), 59,20 (d, J<sub>C-P</sub> = 7,3 Hz, CH<sub>2</sub>), 61,61 (d, J<sub>C-P</sub> = 5,9 Hz, CH<sub>2</sub>), (s, C-N), 69,84 (d, J<sub>C-P</sub> = 138,8 Hz, CH-P), 77,78 (s, C-CN), 121,21 (s, CN).

#### EXEMPLE 4

20 Synthèse du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-méthoxycarbonyléthylhydroxylamine (4) :



25

Le mode opératoire est le même que pour l'exemple 1. Les réactifs utilisés sont : 2-bromopropionate de méthyle (1 g, 6 mmol), CuBr (0,86 g, 6 mmol), 2,2'-bipyridine (1,87 g, 12 mmol), DEPN 86 % (1,08 g, 3 mmol), benzène (16 ml). Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane/acétate d'éthyle 5/5). On obtient 1,07 g de composé (4) sous la forme de deux diastéréoisomères dans les proportions 56/44 (rendement = 93 %).

Rapport diastéréoisomérique dans les proportions 56/44 déterminées sur le spectre <sup>31</sup>P du mélange brut par intégration des signaux à 23,55 et 22,96 ppm (I/II = 56/44).

Isomère I :

RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : δ 23,55.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1,10 (s, 9H) ; 1,16 (s, 9H) ; 1,30 (t,  $J_{\text{H-H}}=7\text{Hz}$ , 6H) ; 1,50 (d,  $J_{\text{H-P}}=7\text{Hz}$ , 3H) ; 3,28 (d,  $J_{\text{H-P}}=25,3\text{Hz}$ , 1H) ; 3,70 (s, 3H) ; 3,9-4,3 (m, 4H) ; 4,60 (q, 1H).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  16,18 (d,  $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 16,48 (d,  $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 19,09 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 27,83 (s,  $\text{CH}_3\text{-C-CH}$ ), 29,57 (d,  $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$ ,  $\text{CH-C-N}$ ), 35,53 (d,  $J_{\text{C-P}}=5\text{Hz}$ ,  $\text{C-CH-P}$ ), 51,34 (s,  $\text{O-CH}_3$ ), 58,73 (d,  $J_{\text{C-P}}=7,4\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 61,59 (s,  $\text{C-N}$ ), 61,77 (d,  $J_{\text{C-P}}=6,6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 69,62 (d,  $J_{\text{C-P}}=139,4\text{ Hz}$ ,  $\text{CH-P}$ ), 82,38 (s,  $\text{CH-O}$ ), 174,33 (s,  $\text{C=O}$ ).

Microanalyse ( $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_5\text{P}$ ) : % calculé C 53,51 ; H 9,52, N 3,67. % trouvé C 53,50 ; H 9,49 ; N 3,55.

Isomère II :

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  22,96.

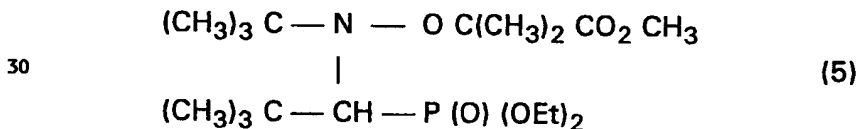
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1,13 (s, 9H) ; 1,16 (s, 9H) ; 1,27 et 1,29 (2t,  $J_{\text{H-H}}=7\text{Hz}$ , 6H) ; 1,47 (d,  $J_{\text{H-H}}=7\text{Hz}$ , 3H) ; 3,36 (d,  $J_{\text{H-P}}=26,4\text{Hz}$ , 1H) ; 3,70 (s, 3H) ; 3,85-4,3 (m, 4H) ; 4,65 (q, 1H).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  16,32 (d,  $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 16,66 (d,  $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 17,99 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 28,09 (s,  $\text{CH}_3\text{-C-CH}$ ), 30,35 (d,  $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C-N}$ ), 37,47 (d,  $J_{\text{C-P}}=5\text{Hz}$ ,  $\text{C-CH-P}$ ), 51,54 (s,  $\text{O-CH}_3$ ), 59,02 (d,  $J_{\text{C-P}}=7,7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 61,51 (s,  $\text{C-N}$ ), 61,97 (d,  $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 69,39 (d,  $J_{\text{C-P}}=139,6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH-P}$ ), 77,10 (s,  $\text{CH-O}$ ), 173,23 (s,  $\text{C=O}$ ).

Microanalyse ( $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_5\text{P}$ ) : % calculé C 53,51 ; H 9,52, N 3,67. % trouvé C 53,39 ; H 9,34 ; N 3,50.

**EXEMPLE 5**

Synthèse du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-méthyl-1-méthoxycarbonyéthylhydroxylamine (5) :



Le mode opératoire est le même que pour l'exemple 1. Les réactifs utilisés sont : 2-bromo-2-méthylpropionate de méthyle (1,09 g, 6 mmol), CuBr (0,86 g, 6 mmol), 2,2'-bipyridine (1,87 g, 12 mmol), DEPN 86 % (1,08 g, 3 mmol), benzène (16 ml). Le produit est purifié par chromatographie sur colonne d silice (éluant pentane/acétate d'éthyle 5/5). On obtient 0,47 g du composé (5) (rend m nt = 43 %).

Le 2-bromo-2-méthylpropionate de méthyle est préparé par réaction du méthanol sur le bromure de 2-bromo-2-méthylpropionyle.

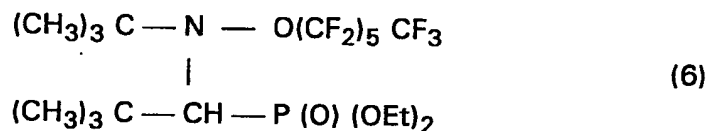
RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  24,46.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1,10 (s, 9H) ; 1,17 (s, 9H) ; 1,28 (m, 6H) ;  
 1,57 et 1,63 (2s, 6H) ; 3,24 (d,  $J_{\text{H-P}}=26\text{Hz}$ , 1H) ; 3,67 (s, 3H) ; 3,9-4,3  
 (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  18,75 (d,  $J_{\text{C-P}}=6,9\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 16,11 (d,  
 $J_{\text{C-P}}=5,9\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22,60 (s,  $\text{CH}_3\text{C-O}$ ), 26,79 (s,  $\text{CH}_3\text{-C-O}$ ), 27,71  
 (s,  $\text{CH}_3\text{-C-CH}$ ), 29,39 (d,  $J_{\text{C-P}}=5,7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C-N}$ ), 35,44 (d,  $J_{\text{C-P}}=6,6\text{Hz}$ ,  
 $\text{C-CH-P}$ ), 51,33 (s,  $\text{O-CH}_3$ ), 58,11 (d,  $J_{\text{C-P}}=7,2\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 61,29 (d,  $J_{\text{C-P}}=7,4\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 61,68 (s,  $\text{C-N}$ ), 69,67 (d,  $J_{\text{C-P}}=136,8\text{Hz}$ ,  $\text{CH-P}$ ), 83,61  
 (s,  $\text{CH-O}$ ), 175,11 (s,  $\text{C=O}$ ).

### EXEMPLE 6

Synthèse du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-  
 propyl, O-1-perfluorohexylhydroxylamine (6) :



20

Le mode opératoire est le même que pour l'exemple 1 excepté que la réaction est conduite à 60°C. Les réactifs utilisés sont : iodure de perfluorohexyle (1,34 g, 3 mmol), CuBr (0,43 g, 3 mmol), 2,2'-bipyridine (0,94 g, 6 mmol), DEPN 72 % (0,61 g, 1,5 mmol), benzène (10 ml). Le  
 produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane/acétate d'éthyle 7/3). On obtient 0,50 g du composé (6) incolore.

Les résultats analytiques sont reportés ci-après :

Microanalyse :  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{F}_{13}\text{NO}_4\text{P}$  :

% calculé : C 37,20 ; H 4,77 ; N 2,28

% trouvé : C 37,18 ; H 4,76 ; N 2,21

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  20,65

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1,19 (s, 9H), 1,22 (s, 9H), 1,31 (t, 6H), 3,51  
 (d,  $J_{\text{H-P}}=30\text{Hz}$ , 1H), 4,10 (m, 4H).

RMN  $^{19}\text{F}$  : ( $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  - 126,61 (m,  $\text{C}_5\text{E}_2$ , 2F)

- 123,47 - -122,66 (m, 6F,  $\text{C}_2\text{E}_2$ ,  $\text{C}_3\text{E}_2$ ,  $\text{C}_4\text{E}_2$ )

- 81,40 (t, 3F,  $J_{\text{FF}}=9\text{Hz}$ ,  $\text{CE}_3$ )

- 83,94 (dt, 1F,  $J_{\text{FA-FB}}=143,3\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{FF}}=12,9\text{ Hz}$ , FA)

35

- 78,66 (dt, 1F,  $F_{FA-FB} = 152,8$  Hz,  $J_{FF} = 9$ Hz, FB)

RMN  $^{13}C$  : (CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  - 16,20 (t,  $J_{C-P} = 7,4$  Hz,  $\underline{C}H_3-\underline{C}H_2$ )

- 27,73 (s,  $\underline{C}H_3-C-\underline{C}H$ )

5 - 30,35 (d,  $J_{C-P} = 3,72$  Hz,  $\underline{C}H_3-C-N$ )

- 36,33 (d,  $J_{C-P} = 2,5$ Hz,  $CH_3-\underline{C}H$ )

- 60,66 (d,  $J_{C-P} = 7,55$  Hz,  $CH_3-\underline{C}H_2-O$ )

- 61,63 (d,  $J_{C-P} = 7,04$  Hz,  $CH_3-\underline{C}H_2-O$ )

- 63,91 (s,  $\underline{C}-N$ )

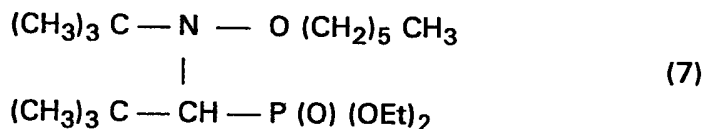
10 - 67,46 (d, 137,2 Hz =  $J_{C-P}$  ;  $\underline{C}H-P$ )

- 105,2-121,9 (m,  $\underline{C}F_2$  et  $\underline{C}F_3$ )

- 127,8-133,9 (m,  $\underline{C}F_2$ )

### EXEMPLE 7

Synthèse du N-tertobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-  
15 propyl, O-1-hexylhydroxylamine (7) :



20

Dans un tube de Schlenk de 100 ml purgé à l'argon, on introduit 1,03 g de DEPN 94 % (3,3 mmol) et 30 ml de THF préalablement distillé sur sodium/benzophénone. On refroidit la solution à -90°C et on ajoute goutte à goutte à la seringue via un septum 0,6 ml d'une solution  
25 d'hexyllithium 2,5 M dans l'hexane (1,5 mmol). Le mélange réactionnel est ramené lentement à température ambiante, puis il est hydrolysé avec une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl. La phase aqueuse est extraite 3 fois à l'éther. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur sulfate de magnésium, puis les solvants sont évaporés. Le produit est purifié par  
30 chromatographie sur colonne de silice en utilisant un éluant pentane/acétate d'éthyle 75/25. On obtient 0,36 g de composé (7) (rendement = 59 %).

RMN  $^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  83,72

RMN  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  0,88 (t, 3H) ; 1,13 et 1,15 (2s, 18 H), 1,25-  
35 1,32 (m, 12H), 1,52-1,55 (m, 2H), 3,21 (d,  $J_{H-P} = 24$ Hz, 1H), 3,60 (q, 1H), 3,92-4,17 (m, 5H).

RMN  $^{13}C$  : (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  14,03 (s, CH<sub>3</sub>), 16,29 (d,  $J_{C-P} = 6,2$ Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 16,63 (d,  $J_{C-P} = 5,8$ Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 22,61 (s, CH<sub>2</sub>), 25,70 (s,

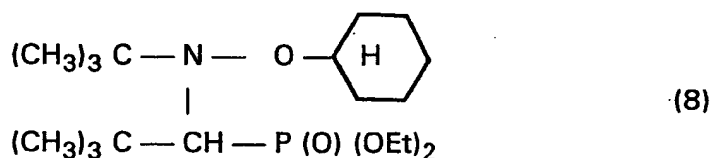
CH<sub>2</sub>), 27,74 (s, CH<sub>3</sub>-C), 28,61 (s, CH<sub>2</sub>), 29,90 (d, J<sub>C-P</sub>=6,5Hz, CH<sub>3</sub>-C-N), 31,87 (s, CH<sub>2</sub>), 35,31 (d, J<sub>C-P</sub>=5,8Hz, CH<sub>3</sub>-C-CH), 58,80 (d, J<sub>C-P</sub>=7,3Hz, CH<sub>2</sub>), 61,40 (d, J<sub>C-P</sub>=6,51Hz, CH<sub>2</sub>-O), 61,60 (C-N), 69,59 (d, J<sub>C-P</sub>=139,8Hz, CH-P), 76,45 (s, CH<sub>2</sub>-O).

- 5 Microanalyse (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NO<sub>4</sub>P) : % calculé C 60,11 ; H 11,16 ; N 3,69 et % trouvé C 60,10 ; H 11,22 ; N 3,62.

### EXEMPLE 8

Synthèse du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-cyclohexylhydroxylamine (8) :

10



- 15 Le mode opératoire est le même que pour l'exemple 7. Les réactifs utilisés sont : DEPN 94 % (1,03 g, 3,3 mmol), bromure de cyclohexylmagnésium (0,75 ml d'une solution 2M dans l'éther, 1,5 mmol), THF (30 ml). Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane/éther 75/25). On obtient 0,42 g du
- 20 composé (8) (rendement = 75 %) sous forme d'une solide blanc.

RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : δ 23,57

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : δ 1,10 (t, 9H) ; 1,15 (s, 9 H), 1-1,15 (m, 4H), 1,27 et 1,30 (2t, 6H) ; 1,56-1,8 (m, 4H) ; 2,05-2,4 (m, 2H) ; 3,37(d, J<sub>H-P</sub>=26,8Hz, 1H) ; 3,87-4,28 (m, 5H).

- 25 RMN <sup>13</sup>C : (CDCl<sub>3</sub>) : δ 16,37 (d, J<sub>C-P</sub>=9,2Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 16,41 (d, J<sub>C-P</sub>=9,9Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 24,95 (s, CH<sub>2</sub>), 25,21 (s, CH<sub>2</sub>), 26,30 (s, CH<sub>2</sub>), 28,18 (s, CH<sub>2</sub>-C), 30,84 (d, J<sub>C-P</sub>=5,85Hz, CH<sub>3</sub>-C-N), 31,99 (s, CH<sub>2</sub>), 32,42 (s, CH<sub>2</sub>), 35,32 (d, J<sub>C-P</sub>=5,5Hz, C-CH-P), 58,80 (d, J<sub>C-P</sub>=7,4Hz, CH<sub>2</sub>-O), 60,50 (s, C-N), 61,48 (d, J<sub>C-P</sub>=6Hz, CH<sub>2</sub>-O), 69,66
- 30 (d, J<sub>C-P</sub>=138,8Hz, CH-P), 79,67 (s, HC-O).

Microanalyse (C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>NO<sub>4</sub>P) : % calculé C 60,43 ; H 10,69 ; N 3,71 et % trouvé C 60,41 ; H 10,75 ; N 3,65.

### EXEMPLE 9

- Utilisation du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-phényléthylhydroxylamine (1) préparé selon l'exemple
- 35 1 comme amorceur dans la polymérisation du styrène :

R'actifs :

- Le styrène a été préalablement distillé sous pression réduite.

**Polymérisation :**

Dans un tricol muni d'une arrivée de gaz, sont introduits le styrène (4,93 g soit 0,047 mol ) et le composé (1) (0,0952 g soit  $2,38 \cdot 10^{-4}$  mole). Le mélange est par la suite dégazé par bullage d'argon pendant 20 minutes, puis porté à 123°C dans un bain d'huile thermostaté. Pendant toute la durée de la réaction, le milieu est agité par un barreau aimanté sous atmosphère inerte. Les prélèvements sont effectués à intervalles réguliers à l'aide d'une seringue dégazée.

**Analyses :**

Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et les indices de polymolécularité ( $I_p$ ) ont été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S.). Les chromatogrammes ont été enregistrés par un appareil Spectra Physics muni d'une pompe SP8810, d'un réfractomètre différentiel Shodex RE-61RI, de deux colonnes Plgel mixed D (éluant : THF, 30°C). Les étalonnages ont été réalisés avec des échantillons de polystyrène standard.

La conversion est déterminée par mesure d'extrait sec sur les échantillons prélevés.

La masse théorique visée pour une conversion totale est toujours  $M_{n_{th}} = 19800$  g/mol.

Les résultats sont reportés dans le tableau 1

| Temps<br>(minutes) | $M_{n_{exp}}$<br>(g/mol) | $I_p$ | Conversion<br>(%) | $M_{n_{th}}$<br>(g/mol) | $\ln[M]_0/[M]_t$ |
|--------------------|--------------------------|-------|-------------------|-------------------------|------------------|
| 30                 | 5049                     | 1,33  | 24,2              | 4792                    | 0,27             |
| 60                 | 7429                     | 1,26  | 36,7              | 7266                    | 0,45             |
| 90                 | 8906                     | 1,26  | 47,3              | 9376                    | 0,64             |
| 120                | 10515                    | 1,24  | 56,8              | 11251                   | 0,83             |
| 150                | 12157                    | 1,24  | 63,5              | 12578                   | 1,00             |
| 180                | 13002                    | 1,24  | 69                | 13677                   | 1,17             |
| 210                | 13624                    | 1,25  | 74,1              | 14677                   | 1,35             |
| 240                | 14114                    | 1,25  | 80,6              | 15972                   | 1,64             |
| 270                | 14200                    | 1,24  | 83,1              | 16455                   | 1,77             |

**TABLEAU 1**

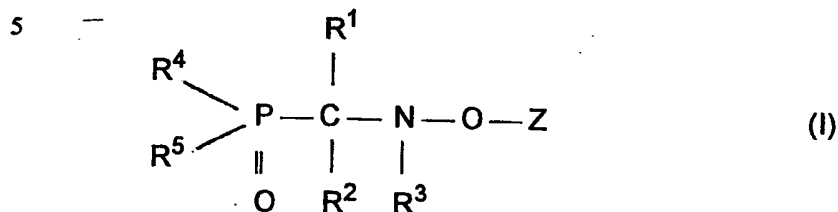
Ces résultats permettent de tracer les deux courbes cinétiques suivantes :

nous avons représenté sur la figure 1 le  $\ln[M]_0/[M]_t$  en fonction du temps et sur la figure 2  $M_n$  en fonction de la conversion.

Le bon alignement des points et le faible indice de polymolécularité ( $I_p$ ) sont caractéristiques d'une polymérisation radicalaire contrôlée.

# REVENDECATIONS

## 1. Composés de formule :



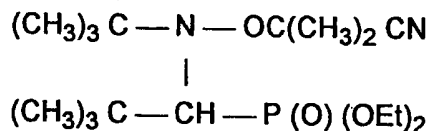
dans laquelle  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical aryle, un radical aralkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, ou bien  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  sont reliés entre eux de façon à former un cycle incluant l'atome de carbone portant lesdits  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , ledit cycle ayant un nombre d'atomes de carbone, incluant le carbone porteur des radicaux  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , allant de 3 à 8 ;  $\text{R}^3$  représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, pouvant comprendre au moins un cycle, ledit radical ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 30 ;  $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle, aryle, alcoyle, aryloyle, aralkyloyle, perfluoroalkyle, aralkyle, thioalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20, ou bien  $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  sont reliés entre eux de façon à former un cycle incluant l'atome de phosphore, ledit hétérocycle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 6 et peut contenir en outre un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre ;  $\text{Z}$  est un radical  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})-$ , ou un reste de formule :



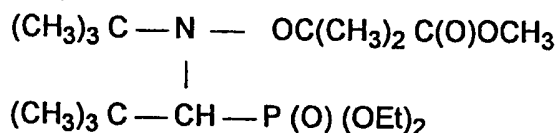
dans laquelle  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  et  $\text{R}^8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical cyano, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12 ; un radical  $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OR}^9$  dans lequel  $\text{R}^9$  représente un alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6,  $n=0$  à 6.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que  $R^1=H$ ,  $R^2=R^3=(CH_3)_3C-$ ,  $R^4=R^5=CH_3CH_2O-$  et que Z répond à l'un des restes :  $(CH_3)_2C(CN)-$ ,  $CH_3OC(O)C(CH_3)_2-$ ,  $CH_3OC(O)CH(CH_3)-$ ,  $C_6F_{13}-$ .

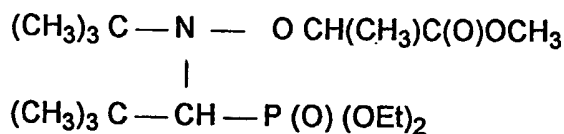
3. Le N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl, O-1-cyano-1-méthyléthylhydroxylamine :



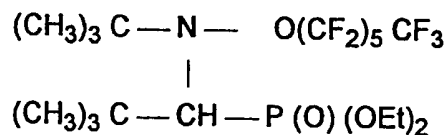
4. Le N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl, O-1-méthyl-1-méthoxycarbonyléthylhydroxylamine :



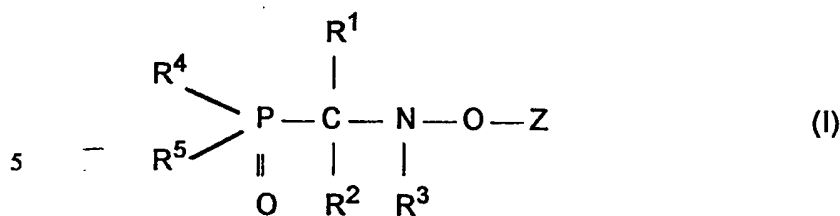
5. Le N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl, O-1-méthoxycarbonyléthylhydroxylamine :



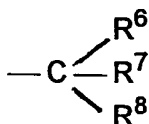
6. Le N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl, O-1-perfluorohexyl hydroxylamine :



7. Utilisation comme amorceurs des polymérisations ou copolymérisations d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, des composés de formule :



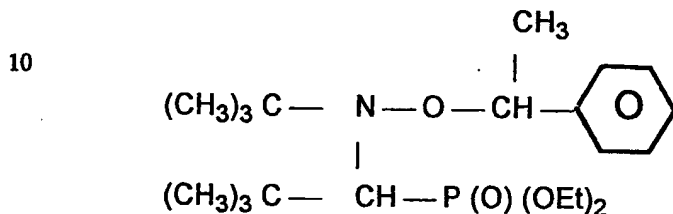
dans laquelle  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical aryle, un radical aralkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, ou bien  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  sont reliés entre eux de façon à former un cycle incluant l'atome de carbone portant lesdits  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , ledit cycle ayant un nombre d'atomes de carbone, incluant le carbone porteur des radicaux  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , allant de 3 à 8 ;  $\text{R}^3$  représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, pouvant comprendre au moins un cycle, ledit radical ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 30 ;  $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle, aryle, alcoyle, aryloyle, aralkyloyle, perfluoroalkyle, aralkyle, thioalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20, ou bien  $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  sont reliés entre eux de façon à former un cycle incluant l'atome de phosphore, ledit hétérocycle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 6 et peut contenir en outre un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre ;  
 Z est un radical  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-$ , un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12, ou un reste de formule :



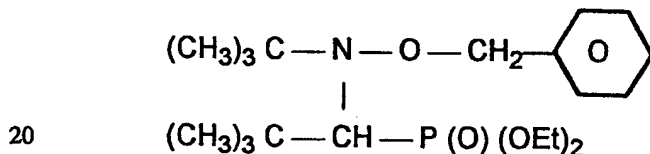
dans laquelle  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  et  $\text{R}^8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cyano, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12 ; un radical  $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OR}^9$  dans lequel  $\text{R}^9$  représente un alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6,  $n=0$  à 6.

8. Utilisation selon la revendication 7 des composés de formule (I) dans laquelle  $R^1=H$ ,  $R^2=R^3=(CH_3)_3C-$ ,  $R^4=R^5=CH_3CH_2O-$  et que Z répond à l'un des restes :  $C_6H_5CH_2-$ ,  $(CH_3)_2C(CN)-$ ,  $CH_3OC(O)C(CH_3)_2-$ ,  $CH_3OC(O)CH(CH_3)-$ ,  $C_6F_{13}-$ ,  $C_6H_5CH(CH_3)-$ ,  $C_6H_5C(CH_3)_2-$ ,  $C_6H_{12}-$ ,  $CH_3(CH_2)_5-$ .

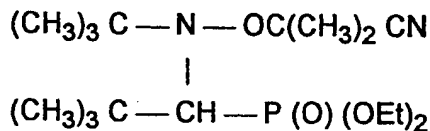
9. Utilisation selon l'une des revendications 7 ou 8 du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-phényléthylhydroxylamine :



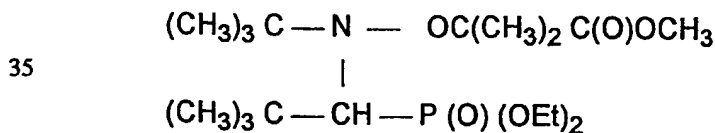
- 15 10. Utilisation selon l'une des revendications 7 ou 8 du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-benzylhydroxylamine :



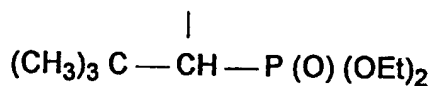
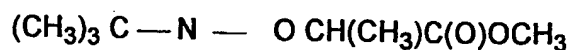
- 25 11. Utilisation selon l'une des revendications 7 ou 8 du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl, O-1-cyano-1-méthyléthylhydroxylamine :



- 30 12. Utilisation selon l'une des revendications 7 ou 8 du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl, O-1-méthyl-1-méthoxycarbonyléthylhydroxylamine :



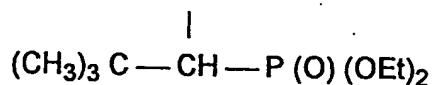
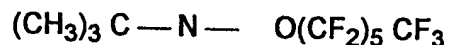
- 40 13. Utilisation selon l'une des revendications 7 ou 8 du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl, O-1-méthoxycarbonyléthylhydroxylamine :



5

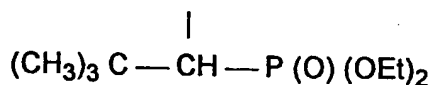
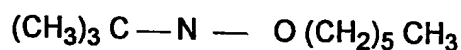
- 14.** Utilisation selon l'une des revendications 7 ou 8 du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl, O-1-perfluorohexyl hydroxylamine :

10



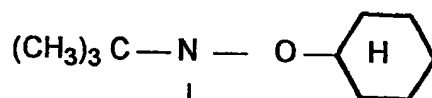
15

- 15.** Utilisation selon l'une des revendications 7 ou 8 du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl, O-1-hexylhydroxylamine :

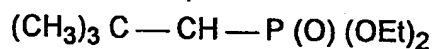


20

- 16.** Utilisation selon l'une des revendications 7 ou 8 du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl, O-cyclohexyl hydroxylamine :



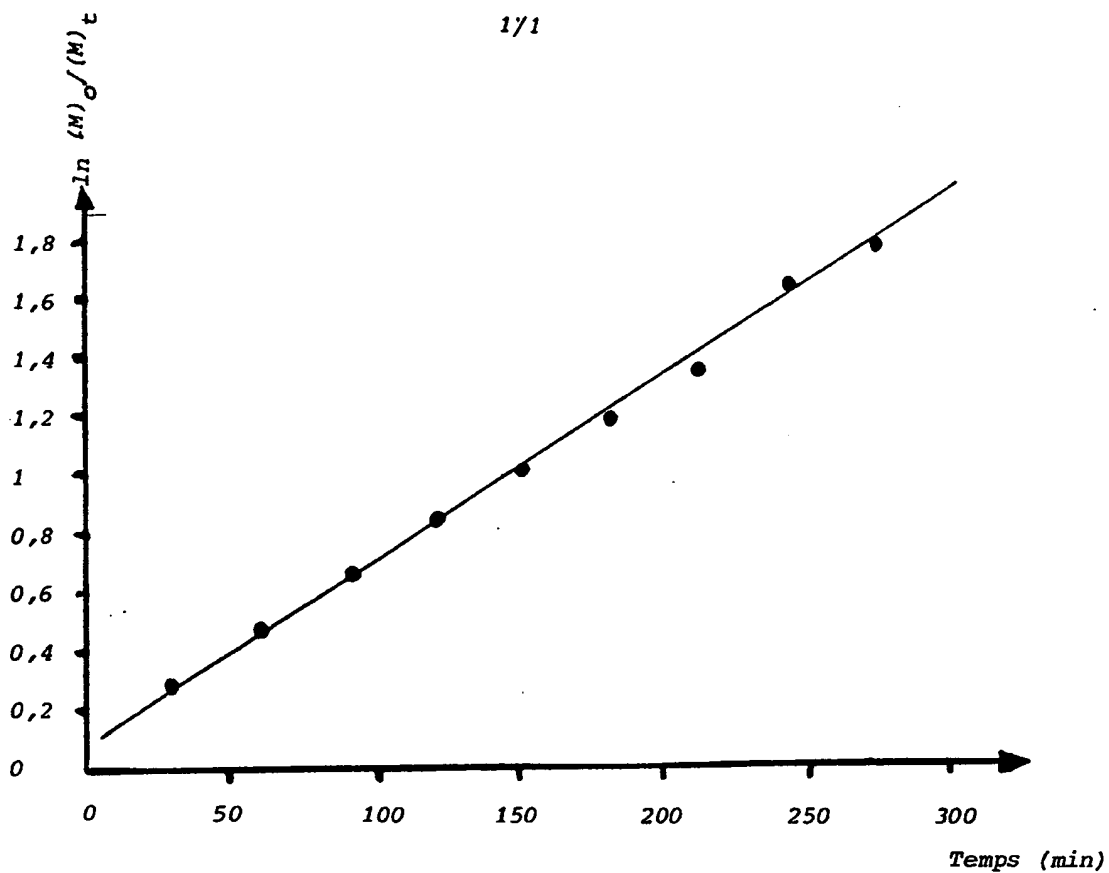
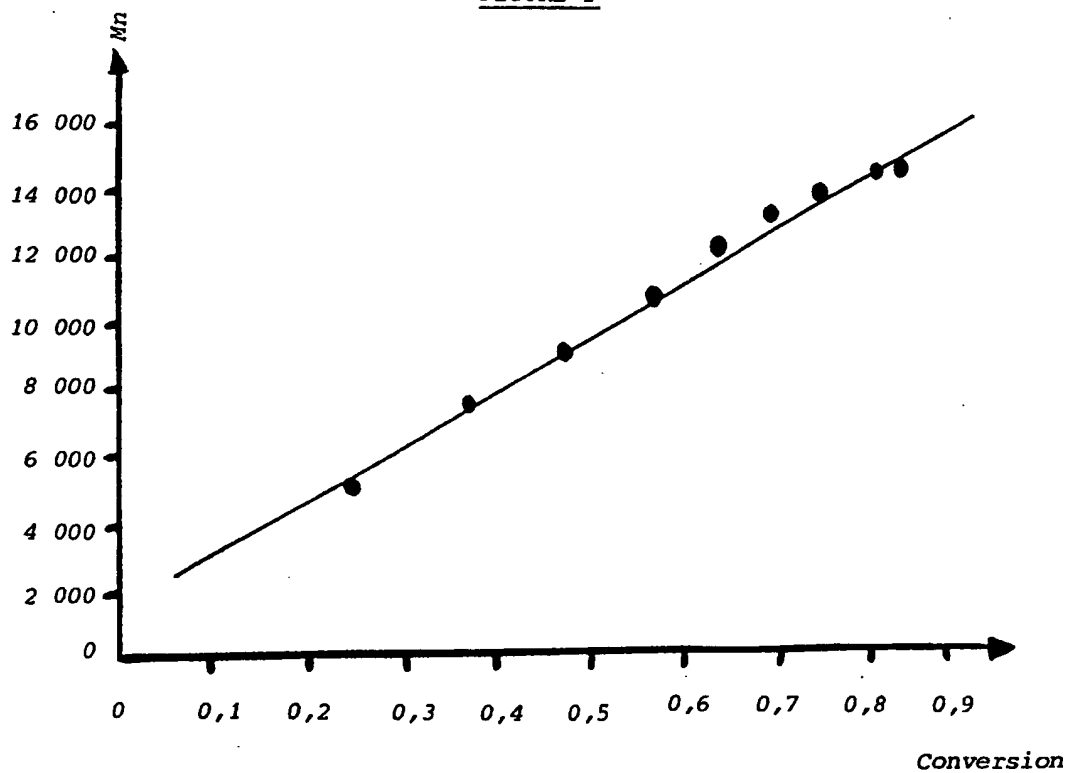
25



- 17.** Utilisation selon l'une des revendications 7 à 16, caractérisée en ce que le monomère polymérisable est le styrène, l'acrylate de méthyle ou l'acrylate de butyle.

30

1/1

FIGURE 1FIGURE 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No  
PCT/FR 00/00335

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07F9/40 C08F4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | HAWKER C J ET AL: "INITIATING SYSTEMS FOR NITROXIDE-MEDIATED "LIVING" FREE RADICAL POLYMERIZATIONS: SYNTHESIS AND EVALUATION" MACROMOLECULES, vol. 29, no. 16, 29 July 1996 (1996-07-29), pages 5245-5254, XP000596748 ISSN: 0024-9297 cited in the application the whole document | 1-12                  |
| A          | US 5 077 329 A (STEPHEN D. PASTOR) 31 December 1991 (1991-12-31) column 4, line 1-33<br>---<br>-/--  | 1                     |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 2000

Date of mailing of the international search report

23/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No  
PCT/FR 00/00335

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | SHATZMILLER S.: "Synthesen von<br>-alpha-Aminophosphonsäuren aus N-Ethoxy-<br>iminium-Salzen, II"<br>JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.,<br>no. 9, 1993 - September 1993 (1993-09),<br>pages 955-958, XP002115861<br>VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM., DE<br>ISSN: 0075-4617<br>page 956, formulas 5-17, 24, 25  | 1                     |
| A          | SHATZMILLER S.: "Synthesis of alpha-Amino<br>Phosphonic Acids via Oxoiminium Salts"<br>JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.,<br>no. 2, 1991 - February 1991 (1991-02),<br>pages 161-164, XP002115862<br>VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM., DE<br>ISSN: 0075-4617<br>formulas 9a et 9b   | 1                     |
| P,X        | LE MERCIER C ET AL: "Characteristics of<br>phosphonylated nitroxides and alkoxyamines<br>used in controlled/ "living" radical<br>polymerizations"<br>POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM.<br>CHEM.) (ACPPAY,00323934);1999; VOL.40 (2);<br>PP.313-314, XP000909196<br>CNRS et Universites<br>d'Aix-Marseille;Laboratoire Structure et<br>Reactivite des Especes Paramagnetiques;<br>Marseille; 13397; Fr. (FR)<br><b>in particular composites of formulas<br/>6-8</b> | 1,2,5,7,<br>8,13,17   |
| P,X        | BENOIT D ET AL: "Development of a<br>Universal Alkoxyamine for "Living" Free<br>Radical Polymerizations"<br>J. AM. CHEM. SOC. (JACSAT,00027863);1999;<br>VOL.121 (16); PP.3904-3920, XP002115863<br>IBM Almaden Research Center;NSF Center for<br>Polymeric Interfaces and Macromolecular<br>Assemblies; San Jose; 95120-6099; CA; USA<br>(US)<br><b>in particular pages 3908 and 3917,<br/>composite 27</b>  | 7-9,13                |
| P,X        | MARSAL P ET AL: "Thermal stability of O-H<br>and O-alkyl bonds in N-alkoxyamines. A<br>density functional theory approach"<br>J. PHYS. CHEM. A (JPCAFH,10895639);1999;<br>VOL.103 (15); PP.2899-2905, XP002115864<br>CNRS et Universites d'Aix-Marseille I et<br>III;Laboratoire de Chimie Theorique UMR<br>6517; Marseille; 13397; Fr. (FR)<br><b>*in particular figure 1 and table 3*</b>   | 7,8,10,<br>13         |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. J. Application No

PCT/FR 00/00335

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5077329 A                              | 31-12-1991          | US 5137951 A               | 11-08-1992          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den .e Internationale No

PCT/FR 00/00335

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C07F9/40 C08F4/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07F C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A           | HAWKER C J ET AL: "INITIATING SYSTEMS FOR NITROXIDE-MEDIATED "LIVING" FREE RADICAL POLYMERIZATIONS: SYNTHESIS AND EVALUATION" MACROMOLECULES, vol. 29, no. 16, 29 juillet 1996 (1996-07-29), pages 5245-5254, XP000596748 ISSN: 0024-9297 cité dans la demande le document en entier | 1-12                          |
| A           | US 5 077 329 A (STEPHEN D. PASTOR) 31 décembre 1991 (1991-12-31) colonne 4, ligne 1-33   | 1                             |
|             | -/-  |                               |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 mai 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/05/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Beslter, L

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Don e internationale No

PCT/FR 00/00335

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A         | SHATZMILLER S.: "Synthesen von<br>-alpha-Aminophosphonsäuren aus N-Ethoxy-<br>iminium-Salzen, II"<br>JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.,<br>no. 9, 1993 - septembre 1993 (1993-09),<br>pages 955-958, XP002115861<br>VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM., DE<br>ISSN: 0075-4617<br>page 956, formules 5-17, 24, 25<br>---   | 1                             |
| A         | SHATZMILLER S.: "Synthesis of alpha-Amino<br>Phosphonic Acids via Oxoiminium Salts"<br>JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.,<br>no. 2, 1991 - février 1991 (1991-02),<br>pages 161-164, XP002115862<br>VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM., DE<br>ISSN: 0075-4617<br>formules 9a et 9b<br>---   | 1                             |
| P,X       | LE MERCIER C ET AL: "Characteristics of<br>phosphonylated nitroxides and alkoxyamines<br>used in controlled/ "living" radical<br>polymerizations"<br>POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM.<br>CHEM.) (ACPPAY,00323934);1999; VOL.40 (2);<br>PP.313-314, XP000909196<br>CNRS et Universites<br>d'Aix-Marseille;Laboratoire Structure et<br>Reactivite des Especes Paramagnetiques;<br>Marseille; 13397; Fr. (FR)<br>en particulier les composés de formules<br>6-8<br>--- | 1,2,5,7,<br>8,13,17           |
| P,X       | BENOIT D ET AL: "Development of a<br>Universal Alkoxyamine for "Living" Free<br>Radical Polymerizations"<br>J. AM. CHEM. SOC. (JACSAT,00027863);1999;<br>VOL.121 (16); PP.3904-3920, XP002115863<br>IBM Almaden Research Center;NSF Center for<br>Polymeric Interfaces and Macromolecular<br>Assemblies; San Jose; 95120-6099; CA; USA<br>(US)<br>en particulier pages 3908 et 3917, composé<br>27<br>---   | 7-9,13                        |
| P,X       | MARSAL P ET AL: "Thermal stability of O-H<br>and O-alkyl bonds in N-alkoxyamines. A<br>density functional theory approach"<br>J. PHYS. CHEM. A (JPCAFH,10895639);1999;<br>VOL.103 (15); PP.2899-2905, XP002115864<br>CNRS et Universites d'Aix-Marseille I et<br>III;Laboratoire de Chimie Theorique UMR<br>6517; Marseille; 13397; Fr. (FR)<br>* en particulier la figure 1 et le tableau<br>3 *<br>-----  | 7,8,10,<br>13                 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den . e Internationale No

PCT/FR 00/00335

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 5077329 A                                    | 31-12-1991             | US 5137951 A                            | 11-08-1992             |